

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Wu MEI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: FUEL CELL CATALYST MATERIAL, FUEL CELL ELECTRODE, MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY, FUEL CELL, FUEL CELL CATALYST MATERIAL MANUFACTURING METHOD, AND FUEL CELL ELECTRODE MANUFACTURING METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2002-241061

MONTH/DAY/YEAR

August 21, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

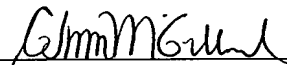
☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-241061

[ST.10/C]:

[JP2002-241061]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社東芝

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009686

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000200914

【提出日】 平成14年 8月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明の名称】 燃料電池用触媒材料、燃料電池用電極、燃料電池用触媒材料の製造方法及び燃料電池用電極の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

【氏名】 梅 武

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

【氏名】 中野 義彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用触媒材料、燃料電池用電極、燃料電池用触媒材料の製造方法及び燃料電池用電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成が下記（１）式で実質的に表される触媒粒子を含有することを特徴とする燃料電池用触媒材料。



但し、前記 A は、P t であるか、あるいは R u、P d、A u 及び A g よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の貴金属元素と P t とからなり、前記 T は、F e、C o、N i、S n、M n、C r、V、T i、M o、N b、Z r、W、T a 及び H f よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、原子比 x および u は、それぞれ、 $0 \leq x \leq 4$ 、 $0.005 \leq u \leq 1$ を示す。

【請求項 2】 前記触媒粒子の平均直径は、0.5 nm～500 nm の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用触媒材料。

【請求項 3】 NH_3 を分圧で 0.05 atm 以上含むガス雰囲気中において 200℃～1000℃ の温度で、かつ 0.05～100 時間の窒素化処理を、P t を含有する触媒前駆体に施す工程を具備することを特徴とする燃料電池用触媒材料の製造方法。

【請求項 4】 組成が下記（２）式で表される強磁性触媒粒子が一定の方向に配列している触媒層を具備することを特徴とする燃料電池用電極。



但し、前記 R は P t、R u、P d、A u 及び A g よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の貴金属元素で、前記 T1 は F e 及び C o よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素で、前記 M1 は M o、S n、N i、W、T i、Z r、N b、V、T a、H f、M n 及び C r よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素で、前記 A1 は N、C、B 及び P よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素で、原子比 u、v、w は、それぞれ、 $0.2 \leq u \leq 4$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$ を示す。

【請求項 5】 強磁性の触媒粒子とプロトン伝導性物質と有機溶剤とを含む

スラリーを支持体に塗布することにより前記支持体上に未乾燥の触媒層を形成する工程と、

0. 1 テスラ以上の磁場中で前記触媒層を乾燥させる工程とを具備することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用触媒材料と、燃料電池用電極と、燃料電池用触媒材料の製造方法と、燃料電池用電極の製造方法とに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、電池内で水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出すものであり、火力発電のように燃料の燃焼による NO_x や SO_x などの発生がないため、クリーンな電気エネルギー供給源として注目されている。特に、固体高分子型燃料電池は、他の燃料電池に比べて小型軽量化が可能のため、宇宙船用電源として開発され、最近では自動車やモバイル機器などの電源としても盛んに研究されている。しかしながら、これまでの燃料電池は、特に 100°C より低温域での性能に劣るため、幅広い普及には至っていない。

【0003】

燃料電池の電池反応は、アノード電極とカソード電極の間で生じる酸化還元反応である。これまで触媒材料の合金化（特に遷移金属の置換）、導電性担持体の変更による活性度の向上など、いろいろ努力なされているが、十分な高活性かつ化学安定性を持つ触媒材料がまだ見出されておらず、 $\text{Pt}-\text{Ru}$ と Pt それぞれは依然としてアノード触媒材料とカソード触媒材料の主流である。燃料電池性能の更なる向上には酸化還元反応をスムーズに起こさせる高活性かつ高安定性を持つ触媒を開発する必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、活性と安定性の双方に優れる燃料電池用触媒材料及び燃料電池用触媒材料の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

また、本発明は、出力特性を向上することが可能な燃料電池用電極及び燃料電池用電極の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

さらに、本発明は、出力特性が向上された燃料電池を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る燃料電池用触媒材料は、組成が下記（１）式で実質的に表される触媒粒子を含有することを特徴とするものである。

【 0 0 0 8 】



但し、前記Aは、Ptであるか、あるいはRu、Pd、Au及びAgよりなる群から選択される少なくとも１種類の貴金属元素とPtとからなり、前記Tは、Fe、Co、Ni、Sn、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Nb、Zr、W、Ta及びHfよりなる群から選択される少なくとも１種の元素であり、原子比xおよびuは、それぞれ、 $0 \leq x \leq 4$ 、 $0.005 \leq u \leq 1$ を示す。

【 0 0 0 9 】

本発明に係る燃料電池用触媒材料の製造方法は、Ptを含有する触媒前駆体に、NH₃を分圧で0.05atm以上含むガス雰囲気中において200℃～1000℃の温度で、0.05～100時間の窒素化処理を施す工程を具備することを特徴とするものである。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る第１の燃料電池は、アノード触媒材料を含むアノード極と、カソード触媒材料を含むカソード極と、前記アノード極と前記カソード極との間に配置されるプロトン伝導性膜とを備える燃料電池であって、前記アノード触媒材料及び前記カソード触媒材料のうち少なくとも一方の触媒材料は、組成が前述した

(1) 式で実質的に表される触媒粒子を含有することを特徴とするものである。

【0011】

本発明に係る燃料電池用電極は、組成が下記(2)式で表される強磁性触媒粒子が一定の方向に配列している触媒層を具備することを特徴とするものである。

【0012】



但し、前記RはPt、Ru、Pd、Au及びAgよりなる群から選択される少なくとも1種類の貴金属元素で、前記T1はFe及びCoよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記M1はMo、Sn、Ni、W、Ti、Zr、Nb、V、Ta、Hf、Mn及びCrよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記A1はN、C、B及びPよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、原子比u、v、wは、それぞれ、 $0.2 \leq u \leq 4$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$ を示す。

【0013】

本発明に係る膜電極複合体は、アノード触媒層を含むアノード電極と、カソード触媒層を含むカソード電極と、前記アノード電極と前記カソード電極の間に配置されるプロトン伝導性膜とを具備する膜電極複合体であって、

前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層のうち少なくとも一方の触媒層は、組成が前述した(2)式で表される強磁性触媒粒子が一定の方向に配列していることを特徴とするものである。

【0014】

本発明に係る第2の燃料電池は、アノード触媒層を含むアノード電極と、カソード触媒層を含むカソード電極と、前記アノード電極と前記カソード電極の間に配置されるプロトン伝導性膜とを具備し、

前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層のうち少なくとも一方の触媒層は、組成が前述した(2)式で表される強磁性触媒粒子が一定の方向に配列していることを特徴とするものである。

【0015】

本発明に係る燃料電池用電極の製造方法は、

強磁性の触媒粒子とプロトン伝導性物質と有機溶剤とを含むスラリーを支持体に塗布することにより前記支持体上に未乾燥の触媒層を形成する工程と、

0. 1 テスラ以上の磁場中で前記触媒層を乾燥させる工程とを具備することを特徴とするものである。

【0016】

本発明に係る燃料電池用電極の製造装置は、本発明に係る燃料電池用電極の製造にて使用され、電磁石及び永久磁石のうちの少なくとも一方を含む磁場発生手段を備えることを特徴とするものである。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明は上記した目的を達成するために、触媒材料の活性度と安定性の向上について鋭意研究を重ねた結果成されたものである。

【0018】

すなわち、第一の本発明は、触媒材料である。

【0019】

この本発明に係る燃料電池用触媒材料は、白金系超微粒子を窒素化したものである。元素や化合物に窒素を添加すると新たな材料性質が付与され、本来の材料性質が改善されることが良く観察され、 AlN 、 GaN 、 $SmFeN$ など窒化物の研究開発が活発である。 Pt は他の元素との間に多種の合金あるいは化合物を形成することが可能であるが、窒素に対しては極めて安定であり、 Fe_3PtN のような Pt を少量含有したバルク合金の窒化物しか得られていない。一方、ナノサイズになると材料表面に存在する原子の割合が大きくなるため、表面原子の性質が材料全体の性質に影響を及ぼすようになる。このため、材料のナノ化によって材料の性質が変わる可能性がある。本発明者らは、特定の組成の白金系超微粒子に窒素元素を含有させることによって、活性が高く、かつ安定性に優れる燃料電池用触媒が得られることを見出し、本願発明を完成することに至ったのである。

【0020】

また、第二の本発明は、白金を含有する粒子を含む触媒前駆体に、 NH_3 を分

圧で 0.05 atm 以上含むガス雰囲気中において 200℃～1000℃の温度で、0.05～100時間の窒素化処理を施す工程を具備することを特徴とする燃料電池用触媒材料の製造方法である。

【0021】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、白金を含有する粒子を含む触媒原料に窒素化処理を施す際には、 N_2 雰囲気より NH_3 雰囲気の方がN原子の活性度が高く、高活性の NH_3 雰囲気と白金含有粒子のナノ化との相乗効果によって白金含有粒子の窒素化が可能であることを見出したのである。

【0022】

また、第三の本発明は、強磁性を持つ触媒微粒子が一定の方向に配列している触媒層を有する燃料電池用電極である。

【0023】

触媒層構造の改良に磁性物質を活用する方法は以前にも開示されている。例えば、特開平6-56554号の公開公報及び特開平10-189012号の公開公報には、造孔剤として磁性体を含む電極に磁界を作用させ、磁性体を特定の方向に配向させた後、焼成または希硫酸中での煮沸によって磁性体を取り除くことにより電極に特定方向に配向した孔を形成し、電極のガス透過性を向上させることが開示されている。また、特開2001-110431号公開公報には、強磁誘電体により燃料のラジカル活性化を促進することが記載されている。これらでは、触媒層の厚さ、触媒層中の触媒粒子の分布、電子の伝導パス、プロトンの伝導パスなどに殆ど影響を及ぼさないため、高い出力特性を有する燃料電池が得られない。本発明者らは、Fe, Coを含む白金系触媒材料の強磁性を利用し、強磁性を持つ触媒微粒子を磁場処理することによって、触媒微粒子を一定の方向に配列させることをでき、触媒層構造の改良と優れた電池特性に至ったのである。

【0024】

まず、第一の本発明に係る燃料電池用触媒材料について説明する。

【0025】

(元素A)

元素Aは、Ptであるか、あるいはPtと、Ru、Pd、Au及びAgよりな

る群から選択される少なくとも1種類の貴金属元素とから構成される。

【0026】

Ptは触媒の活性と化学安定性を向上することができる。Ptの原子比を1未満にすると、触媒材料の化学安定性が著しく低下する。また、Ru、Pd、Au及びAgは、それぞれ、Ptと類似した性質を持つため、触媒の活性と化学安定性の向上に寄与することが可能であるものの、元素A中のこれら貴金属元素の含有量が60原子%を超えると、触媒材料の活性もしくは安定性が低下する恐れがある。よって、元素A中の前記少なくとも1種類の貴金属元素の含有量は60原子%以下にすることが望ましく、より好ましい範囲は50原子%以下である。特に、アノード触媒材料として使用される場合には、元素Aを50原子%Ptと50原子%のRuとから構成することが望ましい。

【0027】

(元素T)

元素Tは、Fe、Co、Ni、Sn、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Nb、Zr、W、Ta及びHfよりなる群から選択される少なくとも1種の元素である。

【0028】

この元素Tは、触媒の活性を高くすることができる他に、Ptと比較して窒化されやすいという性質を有している。白金含有触媒粒子に元素Tを含有させることによって、この触媒粒子の窒素化を促すことができる。原子比xを0.2以上にすると、この窒素化を促進する効果を十分に得ることができる。但し、元素Tの原子比xが4を超えると、触媒材料の化学安定性が著しく低下する。また、Fe、Co及びNiのうちの少なくとも1種類を含むものを元素Tとして用いると、強磁性を持つ触媒材料を得ることができる。この場合、元素Tの原子比xは、0.25以上、4以下の範囲内にすることが好ましい。

【0029】

(元素N)

窒素(N)は、主として材料の貫入位置(interstitial位置)に存在するが、微粒子の表面に偏析する場合もある。窒素(N)を含まない場合と比較して微粒子の結晶構造と表面の電子状態を変化させることができるため、触媒材料の活性

と化学安定性を向上させる効果がある。特に、T元素を多量含む合金では、窒素の導入により化学安定性を大幅に改善することができる。材料コストの面からT元素はPtよりかなり有利であるため、窒素とT元素と白金とを含有する触媒材料は、燃料電池のコストを低減することができる。Nの原子比uを0.005～1の範囲内にすることによって、触媒材料の活性と安定性の双方を優れたものにするため、高出力で、かつ耐久性に優れた燃料電池を実現することができる。また、Nの30原子%以下をC、B、H、S、PおよびOよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素によって置換されることを許容する。これら元素の部分置換によって、触媒材料の活性もしくは安定性をさらに向上する場合がある。

【0030】

前述した(1)式で表される触媒粒子の平均直径は、0.5nm～500nmの範囲内にすることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。平均直径を0.5nm未満にすると、触媒粒子の表面酸化、凝集あるいは焼結現象が激しくなるため、触媒粒子表面の活性サイト密度が低下し、触媒材料の活性もしくは安定性が低下する恐れがある。一方、平均直径が500nmを超えると、触媒粒子の比表面積が低下するために活性サイト密度が低くなり、高活性度を得るのが難しくなる。また、平均直径が500nmより大きくなるように窒素処理を施すと、特に白金含有量がリッチな粒子に窒素を導入することが困難になる。平均直径のより好ましい範囲は、1～10nmである。

【0031】

前述した(1)式で表される触媒粒子の結晶形態は、アモルファス、準結晶、結晶のいずれでも良い。また、アモルファス、準結晶および結晶のうちの少なくとも2種類を含む混合物でも良い。

【0032】

前述した(1)式で表される触媒粒子は、そのまま応用しても良いし、他の材料の表面に担持させても良い。特に、導電性微粒子の上に担持させることが望ましい。この場合は、触媒微粒子間の凝集と焼結現象が抑制されるため、触媒粒子の耐久性を向上させることができ、同時に、担持体の活性作用との相乗効果によ

って活性を向上させることをできる。担持体としては、例えば、カーボンブラック、カーボンナノファイバなどのカーボン系粉末を挙げることができるが、良好な導電性を持つほかの物質でも良い。

【 0 0 3 3 】

触媒材料中の触媒粒子の含有量は、10重量%以上にすることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

次に、第二の本発明に係わる燃料電池用触媒材料の製造方法について説明する。

【 0 0 3 5 】

まず、Ptを含有する超微粒子を含む触媒前駆体を作製する。超微粒子の製法については、固相反応法、固相一気相反応法、液相法、気相法などいずれでも良い。液相法については、含浸法、沈殿法、共沈法、コロイド法、イオン交換法のいずれでも良い。中でも、共沈法が好ましい。また、超微粒子には、さらに元素Tが含有されていると、後述する窒素化処理を促進することができるため、好ましい。

【 0 0 3 6 】

Ptと元素Tを含有する超微粒子を含む触媒前駆体を共沈法で作製する方法について説明する。Ptと元素Tを含有する活性成分溶液を混合する。触媒微粒子をカーボン粉末のような担持体に担持させる場合には、活性成分溶液に担持体も添加する。得られた混合溶液に沈殿剤を加え、共沈殿を生成させ、続いて、沈殿物を洗浄し、乾燥し、焼成することにより触媒前駆体を得る。共沈の際、均一性の高い共沈殿を生成させるためには、溶液の濃度、pH、温度、添加順序、沈殿剤の種類や、沈殿剤の添加方法などを制御することが望ましい。また、適切な粒径と粒度分布を持つ触媒前駆体を得るには、焼成の際に雰囲気、温度、時間などを制御することが望ましい。

【 0 0 3 7 】

次に、この触媒前駆体に施す窒素化処理条件について説明する。

【 0 0 3 8 】

窒素化処理は、200℃～1000℃の範囲内の温度で、0.05～100時

間、 NH_3 を分圧で0.05 atm以上含むガス雰囲気中において行なう。窒素処理の温度を200℃未満にするか、窒素処理の時間を0.05時間未満にするか、あるいはガス雰囲気中の NH_3 分圧を0.05 atm未満にすると、窒素を白金含有粒子に導入することができなくなる。一方、窒素処理の温度を1000℃より高くするか、窒素処理の時間を100時間より長くすると、微粒子の凝集または薄膜の元素拡散が激しくなるため、高活性度の触媒材料を得られない。好ましい処理条件は、材料組成、状態にも依存するが、400～800℃、3～24時間、 NH_3 を分圧で0.1 atm以上含むガス雰囲気中が望ましい。また、高分圧の NH_3 雰囲気を使うと、より短時間で窒化白金系ナノ材料が得られるが、均一な材料を得るための熱処理が必要となり、触媒材料の製造が煩雑になる恐れがある。よって、 NH_3 分圧の上限値は、20 atmにすることが望ましい。また、雰囲気ガス中には、 NH_3 以外の他の種類のガスを存在させることが望ましい。他の種類のガスとしては、例えば、水素(H_2)ガス、酸素(O_2)ガス等を挙げることができる。また、雰囲気ガスは NH_3 分圧によって流動させることも可能である。

【0039】

また、本発明の製造方法には、窒素処理前のPt含有ナノサイズ材料の材料組成については特に制限がない。例えば窒素処理前の材料はPtと元素Tを含む酸化物でもよい。特に、Ptを含有する微粒子をカーボン粉末のような担持体に担持させた状態で窒素処理を行うことが好ましい。これにより、Pt含有粒子の成長を抑制することができ、かつ窒素の導入を促すことができるため、前述した(1)式で表され、かつ平均直径が0.5 nm～500 nmの範囲内にある触媒粒子を含有する触媒材料を得ることができる。

【0040】

次いで、第一の本発明に係る燃料電池用触媒材料を含む電極組成物について説明する。この電極組成物は、プロトン伝導性物質と、本発明に係る燃料電池用触媒材料とを含む。電極形成上、有効な場合、グラファイト等の導電性物質やPTFEなどのポリマーを加えても良い。

【0041】

プロトン伝導性物質は、プロトンを伝達できる物なら何でも良い。具体例としては、スルホン酸基を持つフッ素系樹脂（ナフィオン、フレミオン、アシプレックなど）、タングステン酸やリンタングステン酸などの無機物等が挙げられるが、これらに限定される物ではない。プロトン伝導性物質の配合量は、触媒 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 1 0 0 0 重量部の範囲内にすることが好ましい。プロトン伝導性物質の配合量のより好ましい範囲は、1 0 重量部～2 0 0 重量部である。

【 0 0 4 2 】

この電極組成物を用いる電極を作製する方法として湿式法と乾式法があり、以下にその方法について述べる。

【 0 0 4 3 】

まず、湿式法から述べると、上記の組成物を含有するスラリーを作製する必要がある。その作製方法として、まず上記触媒に水を加えて良く攪拌した後、プロトン伝導性の溶液を加え、有機溶媒を加え、良く攪拌した後、導電性物質を加え、分散してスラリーを作製する方法である。また、使用する有機溶媒は、単一溶媒又は、2 種以上の溶剤混合物から成る。上記の分散に際しては、一般的に使用されている分散機（ボールミル、サウンドミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、ナノマイザーなど）を用いて、分散液であるスラリー組成物を作製することができる。作製した分散液（スラリー組成物）を撥水处理集電体（カーボンペーパーやカーボנקロス）上に種々の方法を用いて塗布したのち、乾燥することにより、上記電極組成物を持つ電極が得られる。このときのスラリー組成物中の溶媒量は、固形分が 5 ～ 6 0 % に成るように調整する。上記のカーボンペーパーやカーボנקロスの撥水处理は、スラリー組成物が塗布できる範囲なら良い。

【 0 0 4 4 】

次に、乾式法での電極作製方法について述べる。

【 0 0 4 5 】

まず、触媒材料、導電性物質、バインダ樹脂及び造孔剤を含有する組成物について説明する。

【 0 0 4 6 】

上記に説明した触媒材料、導電性物質を用いる。造孔剤としては、酸やアルカ

り、水に溶ける物質ならなんでも良い。具体例を以下に挙げるがそれに限定するわけではない。炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、フッ化リチウム、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、リンタングテン酸又とその塩、リンモリブテン酸とその塩、塩化アンモニウムなど。

【 0 0 4 7 】

組成物中に占める造孔剤の組成比は、1 w t % ~ 5 0 w t % の範囲内にすることが好ましい。特に、5 ~ 3 0 w t % が良い。

【 0 0 4 8 】

また、バインダー樹脂としては、ポリオレフィン、ポリエステル、フッ素樹脂、ポリケトン、ポリエーテル、ポリサルフォンなどの熱可塑性樹脂なら何でもよい。バインダー樹脂の量は、触媒と導電性物質の合計 1 0 0 重量部に対して、1 0 ~ 2 0 0 重量部の範囲内が好ましい。

【 0 0 4 9 】

上記に述べた触媒にバインダー樹脂と造孔剤を加え、ロール等で混練して、均一に分散して、均一に分散した組成物を得る。この混練の際に熱を加えても良い。

【 0 0 5 0 】

上記の組成物を網上又は多孔上の集電体上に貼り付け、シート状とする。また、ロール等でシート化したのち集電体に貼り付けてもよい。

【 0 0 5 1 】

上記造孔剤を含んだ触媒組成物を酸又はアルカリ性水溶液中に浸し、造孔剤を溶解させた後、よくイオン交換水で洗浄した後、プロトン伝導性物質を溶解させた溶液中に浸して、プロトン伝導性物質を触媒層に含浸させ、電極を得る。

【 0 0 5 2 】

上記の2つの方法のうちのいずれかの方法でカソード電極とアノード電極を作製し、カソード電極とアノード電極の間にプロトン伝導性固体膜を配置し、ロール又プレスにより熱圧着し、膜電極複合体を得る。

【 0 0 5 3 】

膜電極複合体を得るための熱圧着の条件は、温度が 1 0 0 ℃ 以上 1 8 0 ℃ 以下

で、圧力が $10 \sim 200 \text{ Kg/cm}^2$ の範囲内で、かつ圧着時間を 1 分以上 30 分以下の範囲内にすることが望ましい。

【0054】

次いで、第三の本発明に係る燃料電池用電極について説明する。

【0055】

本発明に係る燃料電池用電極は、組成が下記 (2) 式で表される強磁性触媒粒子が一定の方向に配列している触媒層を具備することを特徴とするものである。

【0056】



但し、前記 R は Pt、Ru、Pd、Au 及び Ag よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の貴金属元素で、前記 Tl は Fe 及び Co よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素で、前記 Ml は Mo、Sn、Ni、W、Ti、Zr、Nb、V、Ta、Hf、Mn 及び Cr よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素で、前記 Al は N、C、B 及び P よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素で、原子比 u 、 v 、 w は、それぞれ、 $0.2 \leq u \leq 4$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$ を示す。

【0057】

また、本発明に係る膜電極複合体は、アノード触媒層を含むアノード電極と、カソード触媒層を含むカソード電極と、前記アノード電極と前記カソード電極の間に配置されるプロトン伝導性膜とを具備する膜電極複合体であって、

前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層のうち少なくとも一方の触媒層は、組成が前述した (2) 式で表される強磁性触媒粒子が一定の方向に揃えているものである。

【0058】

この電極の一例を図 1 に示す。図 1 は、本発明に係る燃料電池用電極の一例を示す模式図である。

【0059】

燃料電池用電極は、集電体 1 と、この集電体に形成された触媒層 2 とを含む。この触媒層 2 は、前述した (2) 式で表される組成を有する強磁性触媒粒子 3 が

例えば触媒層 2 の厚さ方向と平行する方向（図 1 で矢印で示す方向）に配列している。

【 0 0 6 0 】

このような電極によれば、電子とプロトンの運搬と、燃料の供給とを円滑に行なうことができるため、触媒層の内部抵抗を低くすることができ、燃料電池の特性を向上させることが可能である。

【 0 0 6 1 】

前述した（2）式で表される組成を有する強磁性触媒粒子は、触媒活性と耐久性に優れている。以下、原子比 u 、 v 、 w を前記範囲に限定する理由を説明する。

【 0 0 6 2 】

原子比 u を 0.2 未満にすると、触媒粒子の強磁性が低下するため、触媒粒子を一定の方向に揃えることが難しくなる。一方、原子比 u が 4 を超えると、化学安定性、耐久性の低下が著しい。より好ましい範囲は、 $1 \leq u \leq 3$ である。原子比 v が 1 を超えると、触媒粒子の強磁性が低下するため、触媒粒子を一定の方向に配列し難しくなる。原子比 w が 1 を超えると、触媒活性または強磁性が低下する場合があります、燃料電池の出力が不安定になる場合がある。また、A1 の 30 原子%以下を H および O から選択される少なくとも 1 種類の元素によって置換されることを許容する。

【 0 0 6 3 】

また、触媒活性と強磁性を考慮すると、強磁性触媒微粒子の平均直径は 0.5 nm ～ 50 nm の範囲内が好ましい。平均直径を 0.5 nm 未満にすると、粒子の強磁性が得られ難い。一方、平均直径が 50 nm を超えると、触媒物質の比表面積が小さくなるため、触媒活性が低下する。さらに好ましい範囲は、1.5 nm ～ 20 nm である。

【 0 0 6 4 】

また、強磁性触媒粒子と非強磁性触媒粒子と混合させた触媒層でも磁場処理により触媒粒子の配列が可能であり、このような電極でも燃料電池の特性を向上させることが可能である。この場合は、十分な配列効果を得るには強磁性触媒粒子

の量は重要であり、触媒材料総量の 3 0 重量%以上にすることが好ましい。

【 0 0 6 5 】

触媒微粒子の製法については、含浸法、沈殿法、共沈法、コロイド法、イオン交換法のいずれでも良い。場合により窒素化处理によって触媒微粒子に窒素を含有させても良い。また、触媒微粒子を導電性微粒子の上に担持させても良い。この場合は、触媒微粒子間の凝集と焼結現象が抑制され、燃料電池の耐久性を向上させることができる。担持体としては、カーボンプラック、カーボンナノファイバなどカーボン系材料等を挙げることができるが、良好な導電性を持つほかの物質でも良い。触媒粒子が担持体に担持された場合は、触媒担持量が多いほうが触媒担持体の配列に有利であり、1 5 重量%以上の触媒担持が好ましい。

【 0 0 6 6 】

次いで、第三の本発明に係る燃料電池用電極の製造方法について説明する。

【 0 0 6 7 】

この製造方法は、強磁性の触媒粒子とプロトン伝導性物質と有機溶剤とを含むスラリーを支持体に塗布することにより前記支持体上に未乾燥の触媒層を形成する工程と、0. 1 テスラ以上の磁場中で前記触媒層を乾燥させる工程とを具備するものである。

【 0 0 6 8 】

また、第三の本発明に係る燃料電池用電極の製造装置は、本発明に係る燃料電池用電極の製造方法において使用され、電磁石及び永久磁石のうち少なくとも一方を含む磁場発生手段を備えるものである。

【 0 0 6 9 】

本発明に係る燃料電池用電極の製造方法について図 2 を参照して説明する。図 2 は、本発明に係る燃料電池用電極の製造方法の磁場処理工程の一例を示す模式図である。

【 0 0 7 0 】

触媒粒子（場合により導電性微粒子の上に担持させる）とプロトン伝導性物質と有機溶剤とを含む未乾燥の触媒層 4 を支持体 5（例えば、集電体膜（例えば、カーボンペーパー、カーボクロス）、高分子プロトン伝導膜またはダミ膜）の

上に配置する。一对の磁極 6 a, 6 b の間に、触媒層 4 と支持体 5 とを配置し、触媒層 4 の厚さ方向に（図 2 に矢印で示す方向）磁場をかける。磁場中に強磁性微粒子（導電性微粒子に担持された場合は導電性微粒子）は、磁力線 7 に沿って配列するため、乾燥が終了すると、強磁性微粒子（導電性微粒子に担持された場合は導電性微粒子）とその上にあるプロトン伝導物質が一定の方向に配列している触媒層 4 が得られる。その結果、電子とプロトンの運搬、更に燃料の供給をスムーズに行なうことができるため、触媒層の内部抵抗を低くすることができ、燃料電池の特性を向上させることができる。

【 0 0 7 1 】

さらに、図 2 では、触媒層 4 を片側の磁極 6 b の上に支持体 5 を介して置いているため、触媒層 4 を磁場配向させる際は、強磁性触媒粒子は近い側の磁極 6 b に吸引されるため、触媒層 4 の磁極 6 b 側に触媒粒子が偏析し、磁場処理無しの場合より高密度の触媒粒子分布が得られる。燃料供給側に触媒層のこの高密度側を配置させると、触媒を効率的に利用することができ、燃料電池の特性を向上させることができる。また、強磁性触媒粒子は近い側の磁極 6 b に吸引されることがあるため、乾燥前の触媒層 4 の粘度調整によって、高密度な触媒分布を持つ薄い触媒層を形成することができる。その結果、単位体積内の触媒活性度を向上させることができ、かつ触媒層の内部抵抗を低減させることができるため、燃料電池の出力を向上することができる。

【 0 0 7 2 】

本願発明では、磁場発生には、電磁石あるいは永久磁石を用いても、あるいは電磁石と永久磁石の併用でも良い。また、磁場が 0.1 テスラ未満の場合は、磁場が弱すぎるので、磁場配向の効果が殆ど観察されない。磁場が強くなるほど、強磁性粒子が磁力線の方に配列しやすくなるものの、磁場配向設備のコストの大幅上昇を招く恐れがあるため、磁場は、0.1 テスラ以上、2 テスラ以下の範囲内にすることが望ましい。

【 0 0 7 3 】

また、カソード側に高保磁力の強磁性微粒子を使う場合、磁性微粒子の近辺には磁場が存在するため、酸素の濃縮効果によってカソードの酸素供給が改善され

、燃料電池の更なる特性向上が考えられる。この場合は、強磁性微粒子の保磁力が低いと、酸素の濃縮効果が少ないため、保磁力が1000 (Oe) 以上を持つ強磁性微粒子が望ましい。

【0074】

なお、前述した図2では、スラリー法による電極の作製を例にして説明したが、本発明は転写法ら他の電極作製方法にも応用することができる。

【0075】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0076】

(実施例1)

＜カソード触媒材料の作製＞

以下に説明する共沈法によって、触媒前駆体として $PtFe_{1.2}$ 粒子を担持したカーボン粒子を得た。まず、カーボン粉末20gを水1000mlにホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた3つ口フラスコに入れ、攪拌しながら、1時間還流した。次いで、塩化白金酸水溶液(Pt 42mg/ml)を120mlと $FeCl_3$ 水溶液(Fe 12mg/ml)を144ml加えた20分後に、20.0gの炭酸水素ナトリウムを水600mlに溶かした溶液を徐々に滴下した(滴下時間約60分)。滴下した後、そのまま2時間還流させた。沈殿物をフラスコに移し、希硫酸で30分還流させ、ろ過した。次に、沈殿物を純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で30分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を100℃で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、3% H_2/N_2 ガスを流量100ml/minで流しながら200℃で10時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体を得た。ただし、還元後、触媒を取り出す際は、ドライアイスで冷却すると共に CO_2 による不燃化处理をして触媒前駆体を得た。

【0077】

この触媒前駆体粒子に、分圧で0.5atmの NH_3 を含む NH_3 と H_2 との混

合ガスを流量 500 ml/min で流しながら 600°C で 10 時間窒素化処理を施し、下記表 1 に示す組成と平均直径を有する白金系触媒微粒子が担持されたカーボン粒子を得た。なお、組成は、化学分析によって求められたものである。

【0078】

触媒粒子の直径は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 分析によって測定したもので、触媒材料についての任意の異なる 5 視野について TEM 観察を行い、各視野において 20 粒子の直径を測定し、合計 100 粒子の直径を平均したものを平均直径とした。

【0079】

＜カソード電極の作製＞

得られたカソード触媒材料を 1 g と、純水 2 g とを良く攪拌した。さらに、20% ナフィオン溶液 4.5 g と 2-エトキシエタノール 10 g を添加し、良く攪拌した後、グラファイト (平均粒子径 $3 \mu\text{m}$) 1 g を加え、卓上型ボールミルで分散し、スラリー組成物を作製した。撥水処理したカーボンペーパー ($270 \mu\text{m}$ 、東レ社製) に上記のスラリー組成物をコントロールコーターで塗布し、風乾して触媒担持密度が 1 mg/cm^2 のカソード電極を作製した。

【0080】

＜アノード電極の作製＞

下記表 1 に示す平均直径を有する PtRu 合金粒子が担持されたカーボン粒子 (アノード触媒材料) を 1 g と、純水 2 g とを良く攪拌した。さらに、20% ナフィオン溶液 4.5 g と 2-エトキシエタノール 10 g を添加し、良く攪拌した後、卓上型ボールミルで分散し、スラリー組成物を作製した。撥水処理したカーボンペーパー ($350 \mu\text{m}$ 、東レ社製) に上記のスラリー組成物をコントロールコーターで塗布し、風乾して触媒担持密度が 2.5 mg/cm^2 のアノード電極を作製した。

【0081】

＜膜電極複合体の作製＞

カソード電極、アノード電極それぞれを電極面積が 10 cm^2 になるよう、 $3.2 \times 3.2 \text{ cm}$ の正方形に切り取り、カソード電極とアノード電極の間にプロ

トン伝導性固体高分子膜としてナフィオン 1 1 7 を挟んで、1 2 5℃、3 0 分、 $1 0 0 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で熱圧着して、図 3 に示す構造を有する膜電極複合体 (M E A) を作製した。すなわち、膜電極複合体 (M E A) は、アノード極集電体 8 としてのカーボンペーパーと、アノード触媒層 9 と、プロトン伝導性膜 1 0 としてのナフィオン 1 1 7 と、カソード触媒層 1 1 と、カソード極集電体 1 2 としてのカーボンペーパーとがこの順番で積層された構造を有するものである。

【 0 0 8 2 】

この膜電極複合体 (M E A) と流路板とを用いてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池 (D M F C) の単セルを作製した。この単セルに燃料としての 2 M メタノール溶液を流量 0.6 ml/min でアノード極に供給すると共に、カソード極に空気を 2.1 ml/min で供給し、セルを 70°C に維持した状態での放電電流と電圧の関係を測定し、最大エネルギー密度と 20 mA/cm^2 電流密度時のセル電圧とを測定し、その結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

また、触媒材料としての安定性を評価するため、 20 mA/cm^2 電流密度で 1 0 0 0 時間の連続運転を行った際のセル電圧の低下率を調べ、2 % 未満の低下率であれば高安定性、2 % ~ 5 % は中安定性、5 % を超えるものは低安定性と判定し、その結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

(実施例 2)

触媒前駆体を作る際の FeCl_3 水溶液 ($\text{Fe} \ 12 \text{ mg/ml}$) と炭酸水素ナトリウムの量をそれぞれ 300 ml と 30.0 g に変更すると窒素化条件を表 1 に示されるように変更する以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池 (D M F C) の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

(実施例 3)

以下に説明する方法で作製したカソード触媒材料を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料

電池 (DMFC) の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

以下に説明する共沈法によって、 $\text{PtFe}_{0.5}\text{Mo}_{0.2}$ 粒子を担持したカーボン粒子を得た。まず、カーボン粉末 20 g を水 1000 ml にホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた 3 口フラスコに入れ、攪拌しながら、1 時間還流した。次いで、塩化白金酸水溶液 ($\text{Pt} \quad 42 \text{ mg/ml}$) を 120 ml と FeCl_3 水溶液 ($\text{Fe} \quad 12 \text{ mg/ml}$) を 60 ml 加えた 20 分後に、18.0 g の炭酸水素ナトリウムを水 600 ml に溶かした溶液を徐々に滴下した (滴下時間約 60 分)。滴下した後、そのまま 2 時間還流させた。沈殿物をフラスコに移し、希硫酸で 30 分還流させ、ろ過した。次に、沈殿物を純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で 30 分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を 100℃ で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、3% H_2/N_2 ガスを流量 100 ml/min で流しながら 200℃ で 10 時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体 1 を得た。続いて、この触媒前駆体粒子 1 を水 1000 ml にホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた 3 口フラスコに入れ、攪拌しながら、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Mo} \quad 9.6 \text{ mg/ml}$) を 51.6 ml とに 加えた 20 分後に、0.1 M の塩酸を 120 ml に溶かした溶液を徐々に滴下した (滴下時間約 60 分)。滴下した後、そのまま 2 時間還流させた。沈殿物をろ過し、純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で 30 分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を 100℃ で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、 H_2 ガスを流量 500 ml/min で流しながら 800℃ で 1 時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体 2 を得た。

【 0 0 8 7 】

この触媒前駆体粒子に、下記表 1 に示す NH_3 分圧のガス雰囲気中で下記表 1 に示す温度と時間で窒素化処理を施し、下記表 1 に示す組成と平均直径を有する

白金系触媒微粒子が担持されたカーボン粒子を得た。

【0088】

(実施例4)

以下に説明する方法で作製したカソード触媒材料を用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池(DMFC)の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表1に示す。

【0089】

以下に説明する共沈法によって、 $\text{Pt}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Fe}_{1.5}$ 粒子を担持したカーボン粒子を得た。まず、カーボン粉末20gを水1000mlにホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた3つ口フラスコに入れ、攪拌しながら、1時間還流した。次いで、塩化白金酸水溶液(Pt 42mg/ml)を96mlと塩化鉄水溶液(Fe 12mg/ml)を180ml、更に AgNO_3 (Ag 10.8mg/ml)を51.6ml加えた20分後に、22.0gの炭酸水素ナトリウムを水600mlに溶かした溶液を徐々に滴下した(滴下時間約60分)。滴下した後、そのまま2時間還流させた。沈殿物をフラスコに移し、希硫酸で30分還流させ、ろ過した。次に、沈殿物を純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で30分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を100℃で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、3% H_2/N_2 ガスを流量100ml/minで流しながら200℃で10時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体を得た。ただし、還元後、触媒を取り出す際は、ドライアイスで冷却すると共に CO_2 による不燃化处理をして触媒前駆体を得た。

【0090】

この触媒前駆体に、下記表1に示す NH_3 分圧のガス雰囲気中で下記表1に示す温度と時間で窒素化处理を施し、下記表1に示す組成と平均直径を有する白金系触媒微粒子が担持されたカーボン粒子を得た。

【0091】

(実施例 5)

以下に説明する方法で作製したカソード触媒材料を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池 (DMFC) の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【0092】

以下に説明する共沈法によって、 $\text{PtCo}_{1.3}$ 粒子を担持したカーボン粒子を得た。まず、カーボン粉末 20 g を水 1000 ml にホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた 3 口フラスコに入れ、攪拌しながら、1 時間還流した。次いで、塩化白金酸水溶液 (Pt 42 mg/ml) を 120 ml と CoCl_2 水溶液 (Co 13 mg/ml) を 150 ml、15.0 g の炭酸水素ナトリウムを水 500 ml に溶かした溶液を徐々に滴下した (滴下時間約 60 分)。滴下した後、そのまま 2 時間還流させた。沈殿物をフラスコに移し、希硫酸で 30 分還流させ、ろ過した。次に、沈殿物を純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で 30 分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を 100℃ で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、3% H_2 / N_2 ガスを流量 100 ml/min で流しながら 200℃ で 10 時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体を得た。ただし、還元後、触媒を取り出す際は、ドライアイスで冷却すると共に CO_2 による不燃化处理をして触媒前駆体を得た。

【0093】

この触媒前駆体に、下記表 1 に示す NH_3 分圧のガス雰囲気中で下記表 1 に示す温度と時間で窒素化处理を施し、下記表 1 に示す組成と平均直径を有する白金系触媒微粒子が担持されたカーボン粒子を得た。

【0094】

(実施例 6)

以下に説明する方法で作製したカソード触媒材料を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池 (DMFC) の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果

を下記表 1 に示す。

【 0 0 9 5 】

以下に説明する共沈法によって、 $\text{PtCr}_{0.5}\text{W}_{0.6}$ 粒子を担持したカーボン粒子を得た。まず、カーボン粉末 20 g を水 1000 ml にホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた 3 つ口フラスコに入れ、攪拌しながら、1 時間還流した。次いで、塩化白金酸水溶液 ($\text{Pt} \quad 42 \text{ mg/ml}$) を 120 ml と CrCl_3 水溶液 ($\text{Cr} \quad 10.4 \text{ mg/ml}$) を 65 ml 加えた 20 分後に、15.0 g の炭酸水素ナトリウムを水 500 ml に溶かした溶液を徐々に滴下した (滴下時間約 60 分)。滴下した後、そのまま 2 時間還流させた。沈殿物をフラスコに移し、希硫酸で 30 分還流させ、ろ過した。次に、沈殿物を純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で 30 分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を 100℃ で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、3% H_2/N_2 ガスを流量 100 ml/min で流しながら 200℃ で 10 時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体 1 を得た。続いて、この触媒前駆体粒子 1 を水 1000 ml にホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた 3 つ口フラスコに入れ、攪拌しながら、 Na_2WO_4 ($\text{W} \quad 18.4 \text{ mg/ml}$) を 155 ml とに 加えた 20 分後に、0.1 M の塩酸を 350 ml 徐々に滴下した (滴下時間約 60 分)。滴下した後、そのまま 2 時間還流させた。次に、沈殿物を純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で 30 分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を 100℃ で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、 H_2 ガスを流量 500 ml/min で流しながら 850℃ で 2 時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体 2 を得た。

【 0 0 9 6 】

この触媒前駆体 2 に、下記表 1 に示す NH_3 分圧のガス雰囲気中で下記表 1 に示す温度と時間で窒素化処理を施し、下記表 1 に示す組成と平均直径を有する白金系触媒微粒子が担持されたカーボン粒子を得た。

【 0 0 9 7 】

(実施例 7)

以下に説明する方法で作製したカソード触媒材料を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池 (DMFC) の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【0098】

以下に説明する共沈法によって、Pt 粒子を担持したカーボン粒子を得た。まず、カーボン粉末 20 g を水 1000 ml にホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた 3 口フラスコに入れ、攪拌しながら、1 時間還流した。次いで、塩化白金酸水溶液 (Pt 42 mg/ml) を 120 ml 加えた 20 分後に、15.0 g の炭酸水素ナトリウムを水 500 ml に溶かした溶液を徐々に滴下した (滴下時間約 60 分)。滴下した後、そのまま 2 時間還流させた。沈殿物をフラスコに移し、希硫酸で 30 分還流させ、ろ過した。次に、沈殿物を純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で 30 分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を 100℃ で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、3% H_2/N_2 ガスを流量 100 ml/min で流しながら 200℃ で 10 時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体を得た。ただし、還元後、触媒を取り出す際は、ドライアイスで冷却すると共に CO_2 による不燃化処理をして触媒前駆体を得た。

【0099】

この触媒前駆体に、下記表 1 に示す NH_3 分圧のガス雰囲気中で下記表 1 に示す温度と時間で窒素化処理を施し、下記表 1 に示す組成と平均直径を有する白金系触媒微粒子が担持されたカーボン粒子を得た。

【0100】

(実施例 8)

以下に説明する方法でアノード触媒材料を調製すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にしてアノード電極を作製した。

【0101】

まず、以下に説明する共沈法によって、 $\text{Pt}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{Co}$ 粒子を担持したカーボン粒子を得た。まず、カーボン粉末 20 g を水 1000 ml にホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた 3 口フラスコに入れ、攪拌しながら、1 時間還流した。次いで、塩化白金酸水溶液 ($\text{Pt} \quad 42 \text{ mg/ml}$) を 120 ml と RuCl_3 水溶液 ($\text{Ru} \quad 20.2 \text{ mg/ml}$) を 129 ml と CoCl_2 水溶液 ($\text{Co} \quad 13 \text{ mg/ml}$) を 235 ml、30.0 g の炭酸水素ナトリウムを水 800 ml に溶かした溶液を徐々に滴下した (滴下時間約 60 分)。滴下した後、そのまま 2 時間還流させた。沈殿物をフラスコに移し、希硫酸で 30 分還流させ、ろ過した。次に、沈殿物を純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で 30 分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を 100℃ で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、3% H_2/N_2 ガスを流量 100 ml/min で流しながら 200℃ で 10 時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体を得た。ただし、還元後、触媒を取り出す際は、ドライアイスで冷却すると共に CO_2 による不燃化处理をして触媒前駆体を得た。

【0102】

この触媒前駆体粒子に、下記表 1 に示す NH_3 分圧のガス雰囲気中で下記表 1 に示す温度と時間で窒素化处理を施し、下記表 1 に示す組成と平均直径を有する白金系触媒微粒子が担持されたカーボン粒子をアノード触媒材料として得た。

【0103】

次いで、カソード触媒材料として Pt 粒子が担持されたカーボン粒子を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にしてカソード電極を作製した。

【0104】

得られたアノード電極とカソード電極を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池 (DMFC) の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【0105】

(実施例 9)

以下に説明する方法で調製したアノード触媒材料を用いること以外は、前述した実施例 8 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池 (DMFC) の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【0106】

まず、以下に説明する共沈法によって、 $Pt_{0.5}Ru_{0.5}$ 粒子を担持したカーボン粒子を得た。まず、カーボン粉末 20 g を水 1000 ml にホノジナイザーを使って、懸濁液としたのち、メカニカルスターラー、還流冷却管、滴下漏斗を取り付けた 3 口フラスコに入れ、攪拌しながら、1 時間還流した。次いで、塩化白金酸水溶液 (Pt 42 mg/ml) を 120 ml と $RuCl_3$ 水溶液 (Ru 20.2 mg/ml) を 129 ml、20.0 g の炭酸水素ナトリウムを水 800 ml に溶かした溶液を徐々に滴下した (滴下時間約 60 分)。滴下した後、そのまま 2 時間還流させた。沈殿物をフラスコに移し、希硫酸で 30 分還流させ、ろ過した。次に、沈殿物を純水でよく洗浄した後、沈殿物をフラスコに移し、純水で 30 分還流させ、ろ過したのち、沈殿物を純水でよく洗浄した。この沈殿物を 100℃ で乾燥させた。乾燥後、高純度ジルコニアボートにいれ、円筒炉で、3% H_2/N_2 ガスを流量 100 ml/min で流しながら 200℃ で 10 時間還元してから室温に戻し、触媒前駆体を得た。ただし、還元後、触媒を取り出す際は、ドライアイスで冷却すると共に CO_2 による不燃化处理をして触媒前駆体を得た。

【0107】

この触媒前駆体粒子に、下記表 1 に示す NH_3 分圧のガス雰囲気中で下記表 1 に示す温度と時間で窒素化处理を施し、下記表 1 に示す組成と平均直径を有する白金系アノード触媒微粒子が担持されたカーボン粒子を得た。

【0108】

(比較例 1～4)

下記表 1 に示す平均直径及び組成を有するアノード触媒粒子が担持されたカーボン粉末をアノード触媒材料として用い、かつ下記表 1 に示す平均直径及び組成

を有するカソード触媒粒子が担持されたカーボン粉末をカソード触媒材料として用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池（DMFC）の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 0 9 】

【表 1】

表 1

	7/-ト'触媒組成 (原子比)	7/-ト'触 媒 平均直径 (nm)	カト'触媒組成 (原子比)	窒化温度(°C)/ 時間(Hr)/ NH ₃ 分圧(atm)	カト'触媒 平均直径 (nm)	最大 エッジ-密度 (W/cm ²)	20mA/cm ² 時の電圧 (V)	安定性
実施例 1	PtRu	2.5	PtFe _{1.2} N _{0.1}	600/10/0.5	2.5	99	0.47	高
実施例 2	PtRu	2.5	PtFe _{2.5} N _{0.8}	500/30/0.2	2.5	96	0.45	高
実施例 3	PtRu	2.5	PtFe _{0.5} N _{0.2}	650/20/0.5	3.0	100	0.49	高
実施例 4	PtRu	2.5	Pt _{0.8} Ag _{0.2} Fe _{1.5} N _{0.1}	600/20/0.5	2.5	94	0.44	高
実施例 5	PtRu	2.5	PtCo _{1.3} N _{0.1}	600/30/0.5	3.0	98	0.46	高
実施例 6	PtRu	2.5	PtCr _{0.5} N _{0.6} N _{0.1}	600/30/1.5	2.5	93	0.44	高
実施例 7	PtRu	2.5	PtN _{0.02}	600/10/5	5	92	0.44	高
実施例 8	Pt _{0.5} Ru _{0.5} CoN _{0.03}	2.5	Pt	600/20/0.2	2.5	91	0.42	高
実施例 9	Pt _{0.5} Ru _{0.5} N _{0.02}	5.5	Pt	650/10/5	2.5	92	0.43	高
比較例 1	PtRu	2.5	Pt	なし	2.5	87	0.40	高
比較例 2	PtRu	2.5	PtFe _{1.2}	なし	2.5	88	0.41	中
比較例 3	PtRu	2.5	PtFe _{2.5}	なし	2.5	86	0.39	低
比較例 4	PtRuCo ₂	2.5	Pt	なし	2.5	82	0.35	低

【0110】

表 1 から明らかなように、実施例 1～9 と比較例 1 を比較すると、窒素処理し

た触媒を用いる実施例 1～9 の燃料電池は、PtRu アノード触媒と Pt カソード触媒とを用いる比較例 1～4 の燃料電池に比較して高い出力が得られることがわかる。また、実施例 1 と比較例 2 の比較、実施例 2 と比較例 3 との比較、実施例 8 と比較例 4 との比較によって、窒素添加により Pt-T 系触媒の触媒活性と化学安定性を向上できることがわかった。特に、比較例 4 の燃料電池に用いられた PtRuCo₂ のような T 元素を多量に含む触媒については、窒素化処理により窒素を導入することが安定性の大幅向上に有効であることが明らかとなった。

【 0 1 1 1 】

また、本発明が開示した窒素化処理条件以外の条件で窒素化処理した触媒材料には化学分析によって窒素の含有が認められず、燃料電池セル (DMFC) の評価結果は比較例 1～4 と類似したものであり、本発明が開示した窒素化条件は触媒材料に十分に窒素含有をさせるために必要であることを示す結果となった。

【 0 1 1 2 】

また、第一の本発明の組成については上記実施例以外の触媒組成の組み合わせでも類似する効果が得られており、また触媒前駆体の作製方法も上記共沈法以外に含浸法、コロイド法、イオン交換法のいずれでも良い。

【 0 1 1 3 】

(実施例 10)

＜カソード電極の作製＞

下記表 2 に示す平均直径の PtFe 粒子を担持したカーボンブラック粒子を共沈法により作製し、カソード触媒材料を得た。得られたカソード触媒材料中の PtFe 粒子は、強磁性を示し、その保磁力を VSM 磁気測定により測定した結果を下記表 2 に示す。なお、触媒粒子の直径は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 分析によって測定したもので、触媒材料についての任意の異なる 5 視野について TEM 観察を行い、各視野において 20 粒子の直径を測定し、合計 100 粒子の直径の平均値を平均直径とした。

【 0 1 1 4 】

このカソード触媒材料を 1 g と、純水 2 g とを良く攪拌した。さらに、20% ナフィオン溶液 4.5 g と 2-エトキシエタノール 10 g を添加し、良く攪拌し

た後、卓上型ボールミルで分散し、スラリー組成物を作製した。撥水処理したカーボンペーパー（ $270\text{ }\mu\text{m}$ 、東レ社製）に上記のスラリー組成物をコントロールコーターで塗布した。

【0115】

このスラリー塗工済のカーボンペーパーを前述した図2に示すように、一对の磁極6a、6bの間に配置し、1.2テスラの磁場中でスラリーを乾燥させ、触媒担持密度が 1.5 mg/cm^2 のカソード電極を作製した。なお、この時の磁力線の向きは、触媒層の厚さと平行なものであった。

【0116】

<アノード電極の作製>

平均直径が 2.5 nm のPtRu合金粒子が担持されたカーボンブラック粒子を共沈法により作製し、アノード触媒材料を得た。得られたアノード触媒材料を 1 g と、純水 2 g とを良く攪拌した。さらに、20%ナフィオン溶液 4.5 g と2-エトキシエタノール 10 g を添加し、良く攪拌した後、卓上型ボールミルで分散し、スラリー組成物を作製した。撥水処理したカーボンペーパー（ $350\text{ }\mu\text{m}$ 、東レ社製）に上記のスラリー組成物をコントロールコーターで塗布し、風乾して触媒担持密度が 3 mg/cm^2 のアノード電極を作製した。

【0117】

<膜電極複合体の作製>

カソード電極、アノード電極それぞれを電極面積が 10 cm^2 になるよう、 $3.2\times 3.2\text{ cm}$ の正方形に切り取り、カソード電極とアノード電極の間にプロトン伝導性固体高分子膜としてナフィオン117を挟んで、 125°C 、30分、 100 kg/cm^2 の圧力で熱圧着して、前述した図1に示す構造を有する膜電極複合体（MEA）を作製した。

【0118】

この膜電極複合体（MEA）と流路板とを用いてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池（DMFC）の単セルを作製した。この単セルに燃料としての2Mメタノール溶液を流量 0.6 ml/min でアノード極に供給すると共に、カソード極に空気を 21 ml/min で供給し、セルを 70°C に維持した状

態での放電電流と電圧の関係を測定し、最大エネルギー密度と 20 mA/cm^2 電流密度時のセル電圧とを測定し、その結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 1 9 】

(実施例 1 1)

カソード触媒の Pt Fe 粒子の平均直径を下記表 2 に示すように 2.0 nm に変更すること以外は、前述した実施例 1 0 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池 (DMFC) の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

(実施例 1 2 ~ 1 9)

カソード触媒の組成、カソード触媒の平均直径、カソード触媒の保磁力、配向磁場を下記表 2 に示すように設定すること以外は、前述した実施例 1 0 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池 (DMFC) の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 2 1 】

(実施例 2 0)

<カソード電極の作製>

平均直径が 2.5 nm の Pt 粒子を担持したカーボンブラック粒子をカソード触媒材料として用いること以外は、前述した実施例 1 0 で説明したのと同様にしてカソード電極を作製した。

【 0 1 2 2 】

<アノード電極の作製>

下記表 2 に示す平均直径の $\text{Pt}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{Co}$ 合金粒子が担持されたカーボンブラック粒子を共沈法により作製し、アノード触媒材料を得た。得られたアノード触媒材料中の $\text{Pt}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{Co}$ 粒子は、強磁性を示し、その保磁力を VSM 磁気測定により測定した結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 2 3 】

このアノード触媒材料を 1 g と、純水 2 g とを良く攪拌した。さらに、 20% ナフィオン溶液 4.5 g と 2-エトキシエタノール 10 g を添加し、良く攪拌し

た後、卓上型ボールミルで分散し、スラリー組成物を作製した。撥水処理したカーボンペーパー（ $350\text{ }\mu\text{m}$ 、東レ社製）に上記のスラリー組成物をコントロールコーターで塗布した。

【0124】

このスラリー塗工済のカーボンペーパーを前述した図2に示すように、一对の磁極6a、6bの間に配置し、0.5テスラの磁場中でスラリーを乾燥させ、触媒担持密度が 3 mg/cm^2 のアノード電極を作製した。なお、この時の磁力線の向きは、触媒層の厚さと平行なものであった。得られたアノード電極について、TEMまたはFE-SEM観察によって触媒粒子が触媒層の厚さと平行する方向に配列していることを確認した。

【0125】

得られたカソード電極とアノード電極とを用いること以外は、前述した実施例10で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池（DMFC）の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表2に示す。

【0126】

（実施例21）

アノード触媒の組成、アノード触媒の平均直径、アノード触媒の保磁力、配向磁場を下記表2に示すように設定すること以外は、前述した実施例20で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池（DMFC）の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表2に示す。

【0127】

（比較例5）

実施例10で説明したのと同様なアノード電極と、実施例20で説明したのと同様なカソード電極とを用いること以外は、前述した実施例10で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池（DMFC）の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表2に示す。

【0128】

（比較例6）

磁場処理における配向磁場を下記表 2 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 1 0 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池（DMFC）の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 2 9 】

（比較例 7）

磁場処理における配向磁場を下記表 2 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 2 0 で説明したのと同様にしてメタノール直接供給型高分子電解質型燃料電池（DMFC）の単セルを作製すると共に電池特性の評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 3 0 】

【表 2】

表 2

	7/-ト'触媒組成 (原子比)	カ/-ト'触媒組成 (原子比)	強磁性微粒子 の保磁力 (kOe)	強磁性微粒子 平均直径 (nm)	配向磁場 (T)	20mA/cm ² 時の電圧 (V)	最大出力-密度 (W/cm ²)
実施例 10	PtRu	PtFe	5.0	4.5	1.2	0.55	120
実施例 11	PtRu	PtFe	0.8	2.0	1.2	0.53	105
実施例 12	PtRu	PtFeNo. 2	4.5	4.0	1.0	0.58	130
実施例 13	PtRu	PtFe ₃ N	0.9	2.5	1.0	0.52	110
実施例 14	PtRu	PtCo	0.3	2.0	1.0	0.54	108
実施例 15	PtRu	Pt _{0.7} Ag _{0.3} Co	0.1	2.5	0.5	0.50	105
実施例 16	PtRu	PtCo _{0.1} 2Sn _{0.3}	0.5	3.0	0.5	0.50	107
実施例 17	PtRu	PtFeCr _{0.2}	4.5	4.0	1.2	0.54	124
実施例 18	PtRu	PtCo _{0.1} W _{0.1}	0.1	3.0	0.5	0.53	115
実施例 19	PtRu	PtFe _{0.5} Co _{0.4}	0.3	2.0	0.5	0.55	110
実施例 20	Pt _{0.7} Ru _{0.3} Co	Pt	0.2	3.0	0.5	0.50	105
実施例 21	Pt _{0.8} Ru _{0.2} FeNo. 1	Pt	0.3	2.5	0.5	0.47	105
比較例 5	PtRu	Pt	なし	2.5	なし	0.44	95
比較例 6	PtRu	PtFe	5.0	4.5	0.05	0.45	95
比較例 7	Pt _{0.7} Ru _{0.3} Co	Pt	0.2	3.0	0.05	0.43	90

【0131】

表 2 から明らかなように、強磁性微粒子を含む触媒層を磁場処理して作製した電極を用いる実施例 10～21 の燃料電池は、強磁性微粒子を使用しない比較例

5に比較して高い出力特性が得られることが理解できる。また、触媒組成が同じである実施例10と比較例6と、また実施例20と比較例7とそれぞれを比較すると、0.1テスラ未満での磁場処理は十分な効果を発揮できないことがわかった。また、実施例10と実施例11の結果を比較すると、高保磁力のほうには高い出力が得られ、酸素の濃縮効果によって燃料電池の特性が向上したものと考えられる。上記結果によって、本発明による触媒層構造改善、燃料電池の出力向上効果が明らかとなった。

【0132】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、高活性で、かつ安定性の高い燃料電池用触媒材料及び燃料電池用触媒材料の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、高出力が得られる燃料電池用電極および燃料電池用電極の製造方法を提供することができる。さらに本発明によれば、高い出力特性を有する燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る燃料電池用電極の一例を示す模式図。

【図2】

本発明に係る燃料電池用電極の製造方法の磁場処理工程の一例を示す模式図。

【図3】

実施例1の燃料電池に使用される膜電極複合体(MEA)を示す断面図。

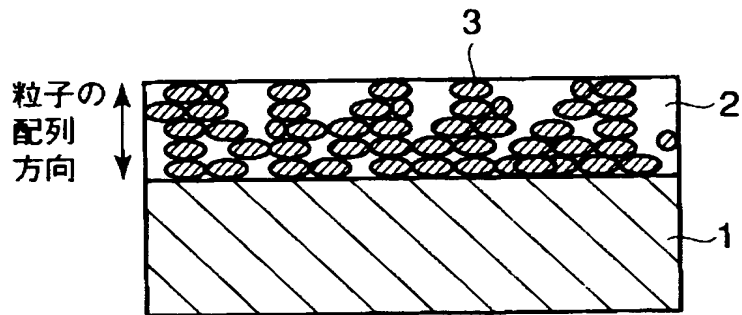
【符号の説明】

- 1…集電体、
- 2…触媒層、
- 3…強磁性触媒粒子、
- 4…触媒層、
- 5…支持体、
- 6a、6b…磁極、
- 7…磁力線の向き、

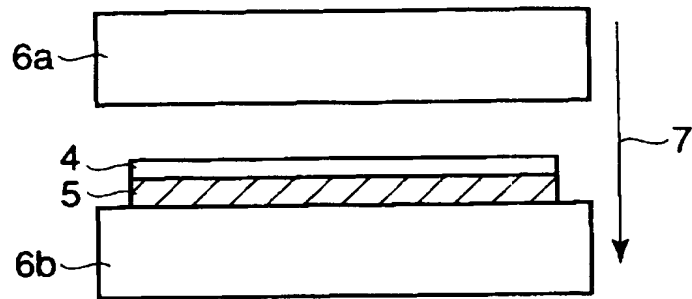
- 8 …アノード極集電体、
- 9 …アノード触媒層、
- 1 0 …プロトン伝導性膜、
- 1 1 …カソード極集電体、
- 1 2 …カソード触媒層。

【書類名】 図面

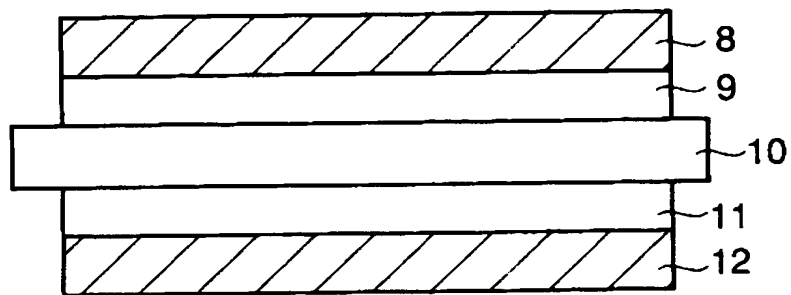
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活性と安定性の双方に優れる燃料電池用触媒材料を提供する。

【解決手段】 組成が下記（１）式で実質的に表される触媒粒子を含有することを特徴とする燃料電池用触媒材料。 $A T_x N_u$ （１）

但し、前記Aは、Ptであるか、あるいはRu、Pd、Au及びAgよりなる群から選択される少なくとも１種類の貴金属元素とPtとからなり、前記Tは、Fe、Co、Ni、Sn、Mn、Cr、V、Ti、Mo、Nb、Zr、W、Ta及びHfよりなる群から選択される少なくとも１種の元素であり、原子比xおよびuは、それぞれ、 $0 \leq x \leq 4$ 、 $0.005 \leq u \leq 1$ を示す。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

氏 名 株式会社東芝